

EUROPEAN PATENT OFFICE

Patent Abstracts of Japan

PUBLICATION NUMBER : 06198084
PUBLICATION DATE : 03-08-93

APPLICATION DATE : 17-01-92
APPLICATION NUMBER : 04027183

APPLICANT : DAIICHI KOGYO SEIYAKU CO LTD;

INVENTOR : MATSUO KATSUAKI;

INT.CL. : B32B 27/10 B32B 27/36 C08G 63/672, C08J 5/18 // C08L 67/02

TITLE : WATER-SOLUBLE LAMINATED FILM

ABSTRACT : PURPOSE: To provide a novel film like functional material excellent in gas barrier properties, rapid water solubility and heat weldability and having high paper strength.

CONSTITUTION: A water-soluble laminated film has such a structure that water-soluble paper is laminated on a film like material composed of a water-soluble polymeric compound obtained by reacting a polyalkylene glycol (A) produced by the addition polymerization of alkylene oxide pref. containing 50% or more of ethylene oxide and an org. compound having two active hydrogen groups with divalent carboxylic acid (B), an anhydride thereof or lower alkyl ester thereof. Lamination is pref. performed by hot pressure bonding.

COPYRIGHT: (C)1993,JPO&Japio

(00)日本出願 (JP)

(00) 公開特許公報 (A)

(00)特許公報番号

特開平5-193064

(00)公開日 平成5年(1993)8月3日

○○請求項	請求事項	官能検査番号	Y I	技術分類番号
B 32 B 27/18		7228-43		
	27/38	7613-43		
C 68 G 53/02	NFB	7211-43		
C 68 J 5/18	CPD	9307-43		
J C 68 L 47/02				

審査請求・本願求・請求項の数(合計30)

(01)出願番号 特願平4-27181

(02)出願日 平成4年08月13日

(01)出願人 0000000000

第一工業製薬株式会社

京都市伏見区下京町通七条東入長町西御池

(02)発明者 中野一成二

第一工業製薬株式会社

(03)発明者 稲田武志

京都市伏見区近野町木屋町14-8

(04)発明者 鈴尾千晶

京都市伏見区下京町中島寺町11-1

(00)【発明の名稱】 水溶性被覆フィルム

(00)【要約】

【目的】 ガスバリヤ性、水に対する透湿性及び熱溶着性に優れると共に、耐力強度の高い被覆フィルム状態膜性材料を提供すること。

【構成】 本発明の水溶性被覆フィルムは、複数水溶性2層を有する複合化合物に於ましては樹脂以上のエチレンオキサイドを含むエチレンオキサイドを含むアルキレンオキ사이ドを結合複合化しめた樹脂アルキレンオキシドゴル化合物(A)と、2種カルボン酸、その無水物又はその無水アルカリエ斯特ル(B)とを反応させることにより得られる水溶性高分子化合物からなる繊維物に水溶性膜が被覆した構造を有する。被覆は熱接着によるのが好ましい。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 液性水素基を有する有機化合物にエチレンオキサイドを含むアルキレンオキサイドを付加結合させたボリアルキレンオキシドの組合物(1)と、2種カルボン酸、その無水物又はその無水アルキルエステル(2)とを反応させることにより得られる水溶性高分子化合物からなる複合物と水溶性繊維からなることを特徴とする水溶性複合フィルム。

【請求項2】 アルキレンオキサイド中のエチレンオキサイドの含有量が約60%以上である請求項1の水溶性複合フィルム。

【実用的範囲の範囲】

【0001】

【発明上の利用分野】 本発明は、ガスパリヤ膜に織れると共に、耐力強度の高い複雑な水溶性複合フィルムに関する。

【0002】

【背景の技術】

(1) 背景

今日、新しい機能を持つ高分子化合物が開発されるにつれ、それを使用した新規な用途が開拓されるのが一般的である。この傾向は包装フィルムの分野にも見られ、耐候性、耐熱性、水溶性、微生物分解性など、様々な特性を持つ複合性包装材の出現が認識されている。

【0003】 (2) 従来技術の問題点

水溶性フィルムも上で述べて複合性包装材の一つであって、特に、繊維、アミド系、アルギン酸ナトリウム、キサンタンガム、ブルターン、各種植物ガム、カルボキシメチルセルロースなどの天然高分子材料を複合化したものが知られており、より最近ではボリアルキレンオキシドを主体とした複合繊維も開発し、その複合化繊維の点で注目されている。しかしこれらの複合繊維は一概に強度が弱く、しかも高い伸び率を有するため、そのままでは包装材として適しない。

【0004】 一方、カルボキシメチルセルロースを主とする柔軟なハルブやリーターを妙造して作った水溶性繊維も既に知られている。耐熱性、耐候性などの点では複合の紙と同等であるので、包装用品などに利用されているが、未だ耐する複合性に欠けるのみならず、包装材料に要求される複合性に欠ける。

【0005】

【発明が解決しようとする課題】 以上の事情に鑑み、本発明は、ガスパリヤ膜、水に対する複合性及び耐候性等に織ると共に、耐力強度の高い複合フィルム状複合材料を提供することを目的とする。

【0006】

【課題を解決するための手段】

(1) 組合

本発明者は上記繊維を構成するための手段に付て検討研究を始めた結果、水溶性フィルムとして特徴のボリアル

キレンオキシド化合物を採用し、これと水溶性繊維をラミネートすることにより、既述課題の目的を達成しうることを見出した。

【0007】 (2) 繊維

以上の実験に基づき、本発明は、液性水溶性高分子化合物にエチレンオキサイドを含むアルキレンオキシドを付加結合させたボリアルキレンオキシド化合物(1)と、2種カルボン酸、その無水物又はその無水アルキルエステル(2)とを反応させることにより得られる水溶性高分子化合物からなる複合物と水溶性繊維からなることを特徴とする水溶性複合フィルムである。

【0008】 (3) 水溶性高分子化合物

本複合フィルムを構成する水溶性高分子化合物は、液性水溶性高分子化合物からなる複合物と水溶性繊維からなることを特徴とする水溶性複合フィルムを複合とする。以下、本発明を構成する諸要素、実用的範囲の実施などについて明細説明して説明する。

【0009】 (4) 本複合フィルム

本複合フィルムを構成する水溶性高分子化合物は、液性水溶性高分子化合物からなる複合物と水溶性繊維からなることを特徴とする水溶性複合フィルムを複合とする。

【0010】 ここで“液性水溶性高分子化合物”とは、例えばエチレンオキシド、ジエチレンオキシド、プロピレンオキシド、1、4-ブタジエンオキシド、1、6-ヘキサンオキシド、オクタエチルオキシド、ビスフェノールA、ボリエチレンオキシド、ボリブリデンオキシド、ボリテトラメチレンオキシド、アセトイン、ブチルアミン、オクチルアミン、タクリルアミン又はヘキシルアミン等の2種の液性水溶性高分子化合物を複合化した。

【0011】 これらはテレンオキサイド、プロピレンオキサイド、1、2-エチオキシブタン、1、2-エチオキシベンゼン、1、2-エチオキシヘプタン、1、2-エチオキシオクタン、1、2-エチオキシブタン等のオーオレフィンオキサイド、ステレンオキサイド又はダルケニルエーテル等を複合させることにより得られるものである。但し、本化合物中のエチレンオキサイドの含有量は約60%以上であることが望ましい。

【0012】 また“2種カルボン酸”とは、例えばマロン酸、スマク酸、アレイン酸、ワマル酸、アビシン酸、セバデン酸、ワタカ酸、イソワタル酸、テレフタル酸、イタコシ酸、トリメリット酸、ビロタリット酸、7-(12-ジメチル-7,11-オクタデカジエン-1,18-)カルボン酸、7-ジージメチル-1-オクタデカジエン-1,18-カルボン酸、7-ジージメチル-1-オクタデカジエン-1,18-ジカルボン酸等しくはこれらのダイマー酸、無水物又はこれらのモノマー等しくはジーステル、エチル等しくはプロピルエスチル等を複合する。

【0013】 上記水溶性高分子化合物は、上記グリコール化合物(1)と2種カルボン酸化合物(2)を通常使用される割合反応用熱媒の存在又は不存下に、仕込み反応温度120～150℃において、密栓又は密閉下にアスカル化若しくはエステル交換反応をさせることにより得られ

る。

[0013] (4) 水溶性高分子化合物の製造

上記水溶性高分子化合物は、上記(2)項で述べた水溶性高分子化合物（水溶性樹脂）を熱可塑性上の温度で、例えばダイ、リングダイなどを用いる押出し法、カレンダー法、インフレーション法又は機械法などの方法によって製造することにより製造できる。例えばT-DIを使用する押出法では、エクストラーダーのペルル及びダイの温度を上記高分子化合物の軟化温度より30～50℃高い温度に調節し、ダイからの細胞吹出量（レート）及び巻き取り速度を調整して該熱可塑性フィルムの巻きを調整する。

[0014] 異なるフィルムの厚さは、凡そ5～200 μmである。他に、このような熱可塑性の利用は、水溶性樹脂微粉末をパインダーで接着させていた従来の水溶性樹脂フィルムの製造法に先して業的に編めて有利である。なお所要により、ポリアルキレン系樹脂を少量混和して該樹脂の対水溶性性を調整することもできる。

[0015] (5) 水溶性膜

本発明において“水溶性膜”といふのは少なくとも水に完全に分散する性質を持つ樹脂物をいう。高濃度の水溶性膜としては、例えば繊維状カルボキシメチルセルロースに樹脂用繊維を組み、抄紙してなる《ディゾルボ》（三島製紙株式会社製）、コットンリシンターのカルボキシメチル化物を重合とする《ベンリゼ》（複合成形技術会社製）などがあるが、同様の性質を有するものであれば他の膜でもよい。

[0016] (6) 製造

本発明に供する水溶性樹脂フィルムは、上記(4)の製法水溶性高分子化合物を(3)の水溶性膜を接着することにより得られる。ここに接着手段として接着力を利用してすることも可能であるが、实用的には、該樹脂水溶性高分子化合物と該水溶性膜とを疊ね合わせ、50～120 ℃、圧力1～10kg/cm²の条件で熱圧着するのが最もいい。この際、加熱及び加圧は、小面積には平板状プレスで、工業的には一対の加熱ロールの間にそれぞれ挟んで行うのが好適である。然により該復水溶性高分子化合物は溶融し、圧力により水溶性膜の繊維間にアンカリングして完全に一体化する。

[0017] (7) 本発明の水溶性樹脂フィルムの特性及び用途

以上の水溶性樹脂フィルムは、水溶性フィルムと水溶性膜の特徴を併有することが特徴的である。即ち、本水溶性樹脂フィルムは、ヒートシール性及びガスパリヤ性を有するに併わらず強度に優れ、包装材料として多種の低い耐衝撃性を備え、かつ印刷や粘着、ポールペン等による記録も自由である。そしてまたそのまま溶離する。このため、水に溶解又は分散させて使用する各種の溶液又は薬剤状製品の分包用包装紙、例えば錠剤、錠剤、錠剤、工業薬品、農薬、医薬品、D.I.Y用セメント、石

灰、挽き砂糖、挽き卵ばん等の包装材として広い用途を有する。

[0018]

[作用] 本発明の水溶性樹脂フィルムの本特徴を説明を終める水溶性高分子化合物は分子内に多数のエーテル結合を有するため水に対しての親和力が大きく、かつ分子構造が直鎖状のため易水溶性であるが、ガスパリヤ性と熱衝撃性を有する。

[0019] 一方、上記水溶性樹脂膜と練習された水溶性膜は、ガスパリヤ性及び熱衝撃性を有しないが、その代わり機械的強度に優れ、伸びが小さい。このため、本発明の水溶性樹脂フィルムは、水溶性高分子化合物及び水溶性膜両者の性質を兼ね備え、ガスパリヤ性、熱衝撃性及び機械的強度の両面にも優れた水溶性フィルムの質を有する。

[0020]

[実験例] 以下、実験例及び比較例により発明実施の趣旨及び效果を示すが、請求は単に発明例のもので、発明の外延を取るものではない。

[0021] 実験例1

ボリエチレングリコール（分子量430）340g、重量級（以下同様）とジメチルセバテン酸23.2gを用いて通常の練習法を行ない、10%水溶性樹脂が500cc、（分離剤無しで温度120℃で調定、以下同じ）の水溶性高分子化合物（水溶性樹脂）を得た。

[0022] 以上の水溶性樹脂をフィルム成形用マダガイ装置の付いた押出成形機を用いて、シリンダー温度120℃、ダイス温度100℃の条件で隊を20μmのフィルム板に成形後、水溶性膜《ディゾルボPPA》（熱合）と疊ね合わせ、プレスで温度160℃、圧力3kg/cm²で5分間熱圧着して水溶性樹脂フィルムを得た。

[0023] 作られたフィルムを機械的強度及びガス透過性の測定につき測定と比較テストした結果を下表1に示す（以下、実験例1～6においても同じ。）。測定が示すように、該膜により抗張力、伸び率及びガス透過性の各性質が総合的に大幅に向上していることが観る。

[0024] 実験例2

実験例1と同様にして、ボリエチレングリコール（分子量2000）200gとジメチルセバタル酸1.41gとから10%水溶性樹脂が500ccの水溶性樹脂を合成した後、それを20μmの水溶性膜《ディゾルボPPA》と熱圧着して下表1の水溶性樹脂フィルムを得た。

[0025] 実験例3

実験例1と同様にして、ボリエチレングリコール（分子量2000）200gとジメチルセバタル酸1.41gとから10%水溶性樹脂が500ccの水溶性樹脂を合成した後、それを20μmの水溶性膜《ディゾルボPPA》と熱圧着したところ、下表1の水溶性樹脂フィルムが得られた。

CODE OF PRACTICE

実験例1と同様にして、ポリエチレングリコール(分子量400)の熱とグリセロアルギビウム酸ナトリウムからなる水溶性高分子複合物を20 wt%の水溶液状態で充満し、厚さ100 μmの熱可塑性フィルムに成形した。次いで、熱可塑性高分子の水溶性版(ゲッターブル版写入)と熱で接着することにより、下表1の水溶性高分子フィルムを得た。

10-02-01

ボリュームレンジリコール（分子量約3000の20個にエチレンオキサイド1000部を付加後）を、平均分子量2000のボリアルキレンジリコールを摂取。次に、ここで摂取ボリアルキレンジリコール200部をシメチルオレフィタル酸ヒドロキドと反応させて18%收率で新規化合物の生成物を得た。

【6.2.8】以上の水溶性樹脂を、実施例1と同様にして厚さ70μmの水溶性フィルムに成形した後、前各例と同様に水溶性紙「ディプロルボウル」を糊接着することにより、下表1の水溶性接着フィルムを得た。

to 6.2 M_{sun}

機器と同様にして、ヨーロッパのヨーロッパ（イギリス）

*図3086) 200 部とシステムチャレフタ共通に制御を分担して10%水溶性度が900ppmの水溶性樹脂を合成した。これを表試験例1に準じて厚さ約4mmの水溶性フィルムに成形後、前各例と同様に水溶性樹脂をディッシュボウルA)と接触させることにより、下表の水溶性樹脂フィルムが得られた。下表は試験例との比較から明らかなるように、第一の水溶性フィルムの水溶性過剰が、機器により大幅に低減している事実が明白される。

100 333

第1回目と同様にして、ボリュームリングリコール（分子量20000）200gを、7.12-ジメチル-7,11-オクタデカジエン-1,3-ジカルボン酸グリセリル（78g）を用いて10%水溶液が濃度100mg/gの水溶性高分子を合成し、次いで脱脂粉と同様に脱脂粉の表面に接着した。

[6.9.3.1] 以上の実験水溶性糊剤を、異なる種類糊剤に水溶性糊《ディグルボーム》と組合せることにより、下記の水溶性糊剤フィルムが得られた。

[00328]

卷之三

試験 編 號	水溶性フィルムの厚さ (μm)	機械的物性 ¹⁾		ガス透過性 (cc/m ² ·day·atm) ²⁾	
		張張力 (kg/cm ²)	伸び率 (%)	O ₂	N ₂
繊 維 系	1	24	196.1	7.68	0.121
	2	29	272.4	6.19	0.179
	3	50	180.1	5.41	0.167
	4	100	163.6	5.51	0.126
	5	70	156.7	5.43	0.181
	6	50	176.9	6.32	0.177
	7	70	315.1	5.18	0.136
被 膜 系	1 ³⁾		69.3	4.89	(測定不能) ³⁾
	2 ⁴⁾	50	221.8	936.0	0.088

10.1109/TPDS.2013.2263030

ア)で規定)の三層膜紙製水溶性紙(ディンカルWKA)、
日本製紙が、イ)実施例1の水溶性高分子フィルム紙、
日本製紙が、

[0034]

[実験の結果] 以上説明した通り、本発明は、特定の繊

維水溶性高分子化合物を水溶性紙と一體的に複合することにより、該紙のガスパリヤ性と溶解性及び該紙の伸び縮みを従来的に始めた新規なフィルム状繊維性材料を提供できることにより、包装分野での他の発展に寄与する。